

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-80989

(P2001-80989A)

(43) 公開日 平成13年3月27日 (2001.3.27)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームコード* (参考)
C 3 0 B 15/10		C 3 0 B 15/10	4 G 0 7 7
29/40	5 0 1	29/40	5 0 1 A 5 F 0 5 3
29/42		29/42	
H 0 1 L 21/208		H 0 1 L 21/208	P

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平11-250244

(22) 出願日 平成11年9月3日 (1999.9.3)

(71) 出願人 000005120

日立電線株式会社

東京都千代田区大手町一丁目6番1号

(72) 発明者 和地 三千則

茨城県日立市日高町5丁目1番1号 日立
電線株式会社日高工場内

(72) 発明者 矢吹 伸司

茨城県日立市日高町5丁目1番1号 日立
電線株式会社日高工場内

(72) 発明者 水庭 清治

茨城県日立市日高町5丁目1番1号 日立
電線株式会社日高工場内

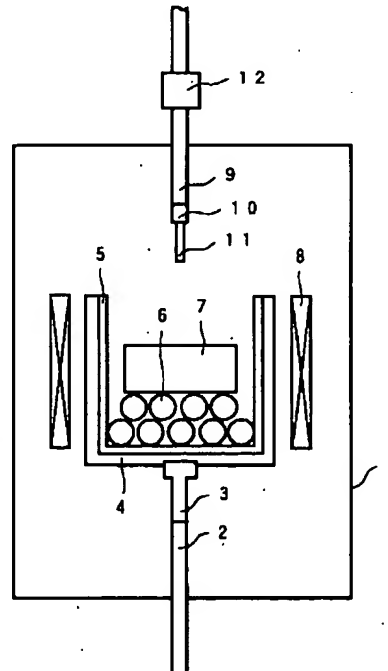
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 化合物半導体単結晶の製造装置及びそれを用いた製造方法

(57) 【要約】

【課題】 化合物半導体単結晶の長尺結晶、大口径結晶を再現性良く得ることを可能にする。

【解決手段】 不活性ガスを充填した耐圧容器内に収容され加熱されたるつぼに原料融液、液体封止剤を収納し、種結晶11を原料融液に接触させつつ種結晶11とるつぼとを相対的に回転させて、LEC法により化合物半導体単結晶を製造するに際し、成長させる結晶とるつぼの直径の比 { (るつぼ直径) / (結晶直径) } が 2.2 ~ 3.2 の範囲のるつぼを用いる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】不活性ガスを充填した耐圧容器内に収容され加熱されたるつばに、原料融液、液体封止剤を収納し、種結晶を原料融液に接触させつつ種結晶とるつばとを相対的に回転させて単結晶を成長させるLEC法による化合物半導体単結晶の製造装置において、成長させる結晶とるつばの直径の比{(るつば直径)/(結晶直径)}を2.2~3.2の範囲に定めたことを特徴とする化合物半導体単結晶の製造装置。

【請求項2】請求項1の化合物半導体単結晶の製造装置において、成長させる結晶の直径が100mm以上の大口径結晶であることを特徴とする化合物半導体単結晶の製造装置。

【請求項3】不活性ガスを充填した耐圧容器内に収容され加熱されたるつばに、原料融液、液体封止剤を収納し、種結晶を原料融液に接触させつつ種結晶とるつばとを相対的に回転させて単結晶を成長させるLEC法による化合物半導体単結晶の製造方法において、成長させる結晶とるつばの直径の比{(るつば直径)/(結晶直径)}を2.2~3.2の範囲に定めたるつばを使用して化合物半導体単結晶を成長させることを特徴とする化合物半導体単結晶の製造方法。

【請求項4】請求項2の化合物半導体単結晶の製造方法において、直径が100mm以上の大口径の結晶を成長させることを特徴とする化合物半導体単結晶の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、化合物半導体単結晶の製造装置及びそれを用いた製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】III-V族化合物半導体はその単結晶の高品質化により、高速集積回路、光電子集積回路やその他の電子素子に広く用いられるようになってきた。なかでも、砒化ガリウム(GaAs)は電子移動度がシリコンに比べて早く、 $10^7 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上の比抵抗のウエハが製造容易という特徴がある。現在では上記半導体GaAsの単結晶は、主に液体封止引き上げ法(LEC法)により製造されている。

【0003】図1に、GaAs単結晶の製造装置として広く使用されているLEC法による結晶引上装置の概略を示す。

【0004】図において、1は結晶成長用の高温炉(耐圧容器)であり、高温炉1内には下側から下軸2が挿入され、この下軸2の先端にベDESTAL3を介してサセプタ4が支持されている。サセプタ4内にはPBN製のつば5が配置されている。サセプタ4の周囲にはヒータ8が設けられており、サセプタ4を介してPBN製のつば5を周囲から加熱できるようになっている。下軸2は図示しない回転機構に接続されており、一定の回転速度で

回転されるようになっている。また、高温炉1の上側からは下軸2と同軸的に上軸9が挿入され、その下端に設けられた種結晶ホルダ10に所望の方位を持った種結晶11(通常、方位として(100)が用いられる)が取り付けられる。この上軸9は、図示しない回転・昇降機構によってPBN製のつば5とは逆向きに軸回転されると共に、昇降移動されるようになっている。上軸9の途中には重量センサ12が設けられており、これによって成長過程の結晶重量を検知できるようになっている。

【0005】結晶成長の際には、先ずPBN製のつば5の中にGa, As 6 (Ga 7470g, As 8124g)と、B₂O₃ 液体封止剤7を4,000g入れ、高温炉1内を真空排気し、その後窒素またはアルゴンなどの不活性ガスで40気圧程度に加压し、主ヒータ8に通電してPBN製のつば5の内部を昇温させる。500℃前後で液体封止剤(B₂O₃)7が軟化、融解して、Ga, As 6を覆う。引き続き昇温させ、PBN製のつば5内部の温度を1,238℃以上とし、GaAsを合成し、更に融解させる。次に、高温炉1内を5~20気圧に減圧した後、種結晶11を降下させ、その先端を原料融液に浸して種付けを行う。その後、ヒータ8の温度を下げながら、上軸9を7~12mm/hrの速度で引き上げていき、重量センサ12で結晶重量を検知しながら、ヒータ8の出力を制御してGaAs単結晶を成長させる。

【0006】上記LEC法で用いられるるつば5は、PBN(Pyrolytic Boron Nitride:熱分解窒化ホウ素)製を用いており、PBN製のつばは非常に高価である。このことから、LEC法で用いられるるつばの直径は、成長させる結晶の直径より若干大きなものを用いるのが一般的である。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、化合物半導体単結晶を成長する技術は非常に難しく、加熱手段のヒータ及び熱遮蔽筒等の部材(ホットゾーンと呼ばれる。以下HZと記す)の配置、形状、材質等により、より細かく影響を受けるため、再現性の良い化合物半導体単結晶の成長条件を得るのは難しい。

【0008】特に化合物半導体単結晶の直径が100mmを超える大口径結晶を得ようとする場合等は、特に再現性の良い化合物半導体単結晶の成長条件を得ることは非常に難しく、ほとんどの場合は単結晶成長の過程において多結晶化してしまい、結晶の種付け部(シード部)から結晶成長最終部(テール部)まで、全域単結晶が得られることは希であった。

【0009】図1には図示されていないが、高温炉1には熱遮蔽筒等の部材(ホットゾーンHZ)が設けられており、最近まで、このHZの配置、形状、材質等が化合物半導体単結晶の成長条件の再現性を左右する要因とみられていた。ところが、HZの配置、形状、材質等の条件の安定化が図られるにつれ、その要因がHZのみにあ

るのではなく、使用する PBN 製るつぼの特性も大きく関係していることが明確になってきた。PBN 製るつぼは、化合物半導体単結晶の成長を行う高温時にもその原料化合物と反応せず Pyrolytic Boron Nitride 自体の純度が高い等の利点により、特に GaAs 単結晶の成長には欠かせない器具であり、その代替品は今のところ知られていない。したがって、化合物半導体単結晶の成長条件の再現性を向上し、歩留まり向上を図る上で PBN 製るつぼの特性改善が不可欠である。しかしながら、PBN 製るつぼの特性において、何が最も決定的な要因となっているかは明確でなかった。

【0010】そこで本発明の目的は、前記した従来技術の問題点を解消し、化合物半導体単結晶を再現性良く得ることができる化合物半導体単結晶の製造装置及び製造方法を提供することにある。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明者らは LEC 法による化合物半導体単結晶の製造に関して鋭意研究を重ねた結果、次のような知見を得た。即ち、最近まで、化合物半導体単結晶の成長条件を再現性良く得るための要因は、HZ の配置、形状、材質等 HZ に係るもののみと考えられてきたが、HZ の配置、形状、材質等の条件の安定化を図るにつれ、再現性良く化合物半導体単結晶を得るための要因が HZ のみにあるものではなく、使用する PBN 製るつぼの直径にも要因があることを発見した。そして、るつぼの直径の比を規定することにより、再現性良く化合物半導体単結晶を得ることができることを見出し、本発明に到達した。

【0012】即ち、本発明の化合物半導体単結晶の製造装置は、不活性ガスを充填した耐圧容器内に収容され、加熱されたるつぼに原料融液、液体封止剤を収納し、種結晶を原料融液に接触させつつ種結晶とるつぼとを相対的に回転させて単結晶を成長させる LEC 法による化合物半導体単結晶の製造装置において、成長させる結晶とるつぼの直径の比 $\{(\text{るつぼ直径})/(\text{結晶直径})\}$ を 2.2~3.2 の範囲に定めたものである（請求項 1）。

【0013】また、本発明の化合物半導体単結晶の製造方法は、不活性ガスを充填した耐圧容器内に収容され、加熱されたるつぼに原料融液、液体封止剤を収納し、種結晶を原料融液に接触させつつ種結晶とるつぼとを相対的に回転させて単結晶を成長させる LEC 法による化合物半導体単結晶の製造方法において、成長させる結晶とるつぼの直径の比 $\{(\text{るつぼ直径})/(\text{結晶直径})\}$ が 2.2~3.2 の範囲に定めたるつぼを使用して化合物半導体単結晶を成長させるものである（請求項 3）。

【0014】本発明の製造装置又は製造方法においては、成長させる結晶の直径として 100mm 以上の大口径結晶を取り扱うことができる（請求項 2、4）。

【0015】本発明の要点は、LEC 法において、成長

させる結晶とるつぼの直径の比 $\{(\text{るつぼ直径})/(\text{結晶直径})\}$ を 2.2~3.2 の範囲とすることで、再現性よく、且つ高収率で化合物半導体単結晶を得ることを可能にしたものである。なお、成長させる結晶の直径が 100mm 以上の大口径結晶では、成長させる結晶とるつぼの直径の比 $\{(\text{るつぼ直径})/(\text{結晶直径})\}$ を 2.2~3.2 の範囲とすることで、より再現性良く、且つ高収率で化合物半導体単結晶を得ることができる。

【0016】上記成長させる結晶とるつぼの直径の比の下限を 2.2 以上としたのは、成長させる結晶とるつぼの直径の比が 2.2 未満の場合には、リネージ (Lineage) や亜粒界が形成され易く、単結晶を得る再現性が低く、当然ながら収率も低くなるためである。リネージ、亜粒界が形成され易い原因としては、次のように推定される。即ち、単結晶を得るためには固液界面を常に融液側に凸としなくてはならないが、成長させる結晶とるつぼの直径の比が 2.2 以下の場合には固液界面が安定せず、融液側に凹となる部分が発生し易く、転位が集中してリネージ、亜粒界の形成に繋がるものと考えられる。

【0017】また、上記成長させる結晶とるつぼの直径の比の上限を 3.2 以下としたのは、成長させる結晶とるつぼの直径の比が 3.2 を超える場合には、成長させる結晶の径の変動が激しく、単結晶を得る再現性が低く、当然ながら収率も低くなる。結晶の径の変動が激しくなる原因としては、次のように推定される。即ち、LEC 法での結晶径の制御は、単位時間当たりに成長した結晶の重量を測定し、これを算術的に処理して結晶径を算出し、加熱手段であるヒータの出力を制御するのが一般的である。成長させる結晶の径とるつぼの直径の比が大きくなりすぎた場合は、ヒータの出力の制御に対する径への応答性が遅くなるために、成長させる結晶の径の変動が激しくなるものと考えられる。なお、結晶径の変動が激しいと、固液界面も安定せず、融液側に凹となる部分が発生し易く、転位が集中してリネージ、亜粒界の形成に繋がる。

【0018】なお、成長させる結晶直径が 100mm 以上の大口径結晶では、当然ながら固液界面の重要性は小口径結晶よりも増し、安定的に融液側に凸であることが必要となる。

【0019】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施形態を実施例を中心に説明する。ここでは、化合物半導体の一種である砒化ガリウム (GaP) の製造に適用した実施例について説明する。なお、以下の実施例 1~4 及び比較例 1~4 で使用した製造装置は、図 1 と同様であり、不活性ガスを充填した耐圧容器たる高温炉 1 内に収容され加熱されたるつぼ 5 に原料融液、液体封止剤を収納し、種結晶 11 を原料融液に接触させつつ種結晶 11 とるつぼ 5 とを相対的に回転させて、LEC 法により化合物半導体単結晶を製造した。そして、実施例 1~4 では、特に成長させる結

晶とるつばの直径の比 $K = \{(\text{るつば直径} D) / (\text{結晶直径} d)\}$ が2.2~3.2の範囲のるつばを用いた。 *を表1に示す。

【0020】この実施例1~4及び比較例1~4の内容* 【表1】

	るつば直径 [D]	結晶直径 [d]	結晶の長さ	るつば直径/結晶直径 [K]	全域単結晶
実施例 1	280	100	400	2.8	95%以上
実施例 2	220~320	100	400	2.2~3.2	90%以上
実施例 3	400	150	300	2.6	80%以上
実施例 4	330~480	150	300	2.2~3.2	75%以上
比較例 1	$D < 220$	100	400	$K < 2.2$	70%以下
比較例 2	$D < 330$	150	300	$K < 2.2$	60%以下
比較例 3	$320 < D$	100	400	$K < 3.2$	75%未満
比較例 4	$480 < D$	150	300	$K < 3.2$	65%以下

【0022】[実施例1~2] 直径が280mmであるPBN製のるつばを用い、結晶直径100mm、結晶長さ400mmの砒化ガリウムの単結晶成長を50回行った(実施例1)。その結果、結晶の種付けから結晶成長最終部まで全域単結晶(All Single)のものが95%以上の確率で得られた。

【0023】また、PBN製のるつばの直径が220mm~320mmの範囲のるつばを用いて、同様に結晶直径100mm、結晶長さ400mmの砒化ガリウムの単結晶成長を200回行った(実施例2)。その結果、全域単結晶のものが90%以上の確率で得られた。

【0024】[実施例3~4] また、直径が400mmであるPBN製のるつばを用い、結晶直径150mm、結晶長さ300mmの砒化ガリウムの単結晶成長を20回行った(実施例3)。その結果、全域単結晶のものが80%以上の確率で得られた。

【0025】また、PBN製のるつばの直径が330mm~480mmの範囲のるつばを用いて、同様に結晶直径150mm、結晶長さ300mmの砒化ガリウムの単結晶成長を50回行った(実施例4)。その結果、全域単結晶のものが75%以上の確率で得られた。

【0026】[比較例1~2] 直径が220mmより小さいPBN製のるつばを用い、結晶直径100mm、結晶長さ400mmの砒化ガリウムの単結晶成長を行った結果、リネージ、亜粒界の発生などにより、全域単結晶のものが得られる確率は70%以下であった(比較例1)。なお、全域単結晶のものが得られる確率は、るつばの直径が小さくなる程低くなる傾向にあった。

【0027】また、直径が330mmより小さいPBN製のるつばを用い、結晶直径150mm、結晶長さ300mmの砒化ガリウムの単結晶成長を行った結果、結晶直径10×50

20×0mmの場合と同様にリネージ、亜粒界の発生などにより、全域単結晶のものが得られる確率は60%以下であった(比較例2)。

【0028】[比較例3~4] 直径が320mmより大きいPBN製のるつばを用い、結晶直径100mm、結晶長さ400mmの砒化ガリウムの単結晶成長を行った結果、結晶径の変動が激しく、成長途中でリネージ、亜粒界が発生し、全域単結晶のものが得られる確率は75%未満であった(比較例3)。なお、この全域単結晶のものが得られる確率はるつばの直径が大きくなる程低くなる傾向にあった。

【0029】また、直径が480mmより大きいPBN製のるつばを用い、結晶直径150mm、結晶長さ300mmの砒化ガリウムの単結晶成長を行った結果、結晶直径100mmの場合と結晶径の変動が激しく、成長途中でリネージ、亜粒界が発生し、全域単結晶のものが得られる確率は65%以下であった(比較例4)。

【0030】以上の結果を総合すると、成長させる結晶とるつばの直径の比 $K = \{(\text{るつば直径} D) / (\text{結晶直径} d)\}$ が2.2~3.2の範囲で、成長させる結晶径、るつば径を選択することで、再現性よく、且つ高収率で化合物半導体単結晶を得ることが可能になることが判る。なお、成長させる結晶の直径 d が100mm以上の大口径結晶では、成長させる結晶とるつばの直径の比 $K = \{(\text{るつば直径} D) / (\text{結晶直径} d)\}$ を2.2~3.2の範囲とすることで、より再現性良く且つ高収率で化合物半導体単結晶を得ることができる。

【0031】上記実施例は、砒化ガリウム(GaAs)単結晶を成長させる場合について記載したが、本発明はInP、GaP、InAs等のLEC法で結晶成長を行う化合物半導体単結晶の製造装置及び製造方法について

も適用することができ、同様の効果を得ることができ
る。

【0032】また、本発明による方法、装置で得られる
化合物半導体単結晶は、従来法よりも全域単結晶のもの
が得られる確率が高いだけでなく、従来法で得られた
化合物半導体単結晶に比べ、転位の集積部が少ない傾向
にある。これは、従来法の場合は、全域単結晶であって
も、リネージ、亜粒界には発展しないまでも転位が集積
していることを示している。本発明で得られる化合物半
導体ウェハは、これを用いて素子を形成した場合、転位

に基づく素子歩留の低下を防止できる。工業生産におけ
る経済的効果は多大なものがある。

【0033】

【発明の効果】以上説明したように本発明によれば、成
長させる結晶径とるつばの直径の比{(るつば直径)/
(結晶直径)}を2.2~3.2の範囲に入るように、

成長させる結晶径とるつば径を選択しているので、再現
性よく且つ高収率で、LEC法を用いて化合物半導体単
結晶を得ることができる。従って、化合物半導体単結晶
の長尺結晶、大口径結晶を再現性良く得ることができ
る。

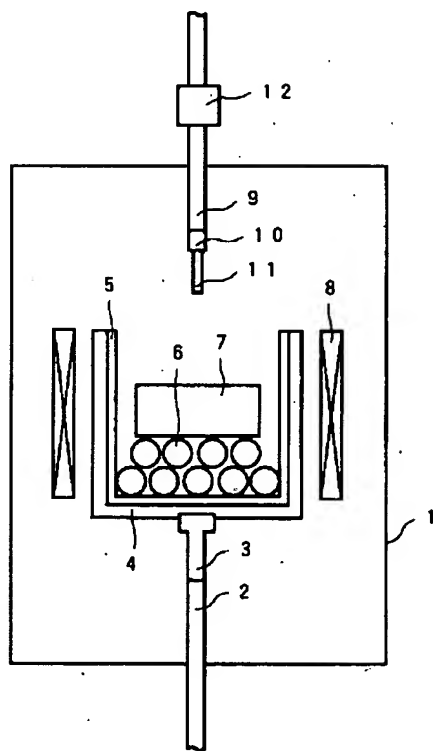
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明による化合物半導体単結晶の製造装置の
基本構成を示した図である。

【符号の説明】

- 1 高温炉
- 5 PBN製のつば
- 6 Ga, As
- 7 液体封止剤
- 8 ヒータ
- 11 種結晶

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 大宝 幸司
茨城県日立市日高町5丁目1番1号 日立
電線株式会社日高工場内

(72)発明者 稲田 知己
茨城県日立市日高町5丁目1番1号 日立
電線株式会社日高工場内

(6)

特開2001-80989

Fターム(参考) 4G077 AA02 AB09 BE46 CF10 EG01
EJ07
5F053 AA12 AA13 BB35 BB60 DD03
DD20 FF04 GG01 HH04 LL10
RR03 RR04